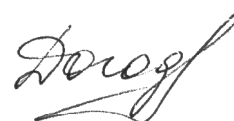


На правах рукописи



Догодаева Екатерина Николаевна

Высокотемпературные протонные и смешанные проводники на  
основе перовскитоподобных оксидных фаз со структурным  
разупорядочением

02.00.04-физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Научный руководитель

доктор химических наук,  
профессор  
Нейман Аркадий Яковлевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор, член-корреспондент РАН  
Ярославцев Андрей Борисович

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Горелов Валерий Павлович

Ведущая организация

Институт химии твердого тела и  
механохимии СО РАН

Защита состоится 24 декабря 2010 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Автореферат разослан «        » ноября 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность**

Актуальность исследования высокотемпературных протонных проводников обусловлена возможностью их практического применения в качестве элементов электрохимических устройств, таких как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов. Данный аспект является весьма значимым в связи с интенсивным развитием водородной энергетики.

Большинство высокотемпературных протонных проводников относится к структурному классу перовскита и его производных. Известно, что одним из условий, способствующих реализации протонного переноса является наличие вакансий кислорода [1]. Формирование вакансий кислорода может происходить либо за счет акцепторного допирования, либо обусловлено структурными особенностями (структурно – разупорядоченные фазы).

На сегодняшний момент наиболее широко исследованы акцепторно-допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Комплексное исследование фаз с природной некомплектностью кислородной подрешетки в качестве высокотемпературных протонных проводников ведется относительно недавно. Основные экспериментальные данные получены для ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов. Однако до сих пор круг объектов этого структурного типа остается весьма немногочисленным. Например, практический интерес представляют перовскитоподобные структурно – разупорядоченные фазы, в состав которых входит 3d-элемент. Наличие высокого уровня кислородноионного и электронного в сочетании с протонным переносом открывает возможность использования их в качестве материала для катодов и мембран.

В связи с этим, исследование факторов, влияющих на формирование и величину протонной проводимости, является актуальной задачей с точки зрения понимания природы данного явления и носит как фундаментальный, так и практический интерес.

**Целью данной работы** являлось систематическое исследование структурно – разупорядоченных фаз, относящихся к классу перовскита, состава:  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ),  $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cu}$ ),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ,  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  и к классу браунмиллерита состава:  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Sc},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ ; изучение процесса внедрения воды, определение состава протонсодержащих частиц в структуре данных фаз и комплексное исследование электрических свойств при широком варьировании термодинамических параметров внешней среды ( $T$ ,  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ ).

Исходя из цели исследования настоящей работы, были поставлены следующие задачи:

~ Синтез сложнооксидных фаз  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ),  $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cu}$ ),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ,  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Sc},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ .

~ Установление состава кислородно-водородных группировок, формирующихся в процессе диссоциативного внедрения воды в структуру сложных оксидов. Анализ зависимости состава протонсодержащих групп от природы атомов в В- подрешетке.

~ Исследование диссоциативного внедрения воды в структуру сложных оксидов. Определение количества внедряющейся воды в зависимости от номинальной концентрации вакансий кислорода, температуры и парциального давления паров воды.

~ Комплексное изучение электрических свойств исследуемых фаз при широком варьировании термодинамических параметров внешней среды ( $T$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{O_2}$ ). Для ряда составов ( $Sr_{5,8-x}Cu_xNb_{2,2}O_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ),  $Ba_4Na_2W_2O_{11}$ ) проведение дифференциации общей проводимости на составляющие (кислородно-ионную, электронную, протонную). Анализ влияния замещения щелочноземельной компоненты в В-подрешетке 3d-элементом на возможность реализации протонного переноса.

~ Определение коэффициентов химической диффузии воды в  $Ba_3In_2ZrO_8$ .

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

Впервые проведено комплексное физико-химическое исследование фаз  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ ,  $Ba_3In_2ZrO_8$ ,  $Ba_4Na_2W_2O_{11}$ ,  $Ba_2Sc_2O_5$ ,  $Ba_2(Sc,In)O_5$ ,  $Ba_2(Ga,In)O_5$ ,  $(Ba,Sr)(Ga,In)O_5$ ,  $Sr_2Ga_2O_5$  как протонных проводников. Установлено, что фазы  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  и  $Ba_3In_2ZrO_8$  характеризуются высокими значениями протонной проводимости.

Проведено комплексное исследование транспортных свойств фаз из области гомогенности твердого раствора с общей формулой  $Sr_4(Sr_{1,8-x}Cu_xNb_{2,2})O_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ). Показана возможность реализации протонного транспорта в исследуемых фазах.

Впервые синтезированы  $(Sr,Ba)_4Mn_2Nb_2O_{11}$  и комплексно исследованы электрические свойства фаз состава  $(Sr,Ba)_4M_2Nb_2O_{11}$  ( $M=Mn, Cu$ ).

Установлен состав кислородно-водородных группировок, формирующихся в процессе диссоциативного внедрения воды в структурно – разупорядоченные фазы с кислородным дефицитом.

Определены коэффициенты химической диффузии воды в  $Ba_3In_2ZrO_8$  и проанализированы концентрационные и температурные зависимости  $\tilde{D}_{H_2O}$ .

**Практическая значимость:**

По результатам выполненных комплексных исследований выявлены наиболее перспективные составы в качестве твердых электролитов (с уровнем проводимости  $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $300^\circ\text{C}$ ,  $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ ) и смешанных проводников, перспективных в качестве катодных и мембранных материалов. Полученные данные о каталитической активности фаз  $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$ ,  $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$  и  $Sr_{5,66}Cu_{0,14}Nb_{2,20}O_{11,30}$  позволяют рекомендовать их в качестве катализаторов для процесса конверсии метана. Результаты долгосрочных испытаний керамики на

основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа показали перспективность использования данной фазы.

#### **На защиту выносятся:**

- Данные о структуре исследуемых фаз;
- Данные о составе кислородно – водородных группировок, формирующихся в процессе диссоциативного внедрения воды в структурно – разупорядоченные сложные оксиды;
- Результаты исследования транспортных свойств и термогравиметрических исследований фаз  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ,  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Sc},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ;
- Сведения, полученные при комплексной аттестации физико – химических свойств  $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2})\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ) и  $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cu}$ ).
- Результаты тестовых испытаний каталитической активности фаз  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,20}\text{O}_{11,30}$  и керамики на основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора.

#### **Публикации**

Материалы диссертационной работы представлены в 19 публикациях, в том числе в 4 статьях журналов, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов и 15 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

#### **Апробация работы:**

Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на Четвертой и Пятой Российских конференциях «Физические проблемы водородной энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2007, 2009); XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (г. Москва, 2008); XVIII, XIX, XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2008, 2009, 2010); Международной молодежной научной конференции «XVI Туполевские чтения» (г. Казань, 2008); 9-ом Международном Собрании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черногоровка, 2008); Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2008); 12<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, University of Munster (Germany, 2009).

#### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 161 страницах, работа содержит 12 таблиц, 94 рисунка, список литературы насчитывает 144 наименования.

#### **Работа выполнена в рамках тематики грантов:**

- ❖ «Мембраны с контролируемым характером и величиной проводимости для электрохимических и каталитических устройств на основе сложнооксидных фаз со структурно-разупорядоченной подрешеткой кислорода», РФФИ (№07-08-00693);
- ❖ «Химия криолитоподобных материалов со структурно-разупорядоченной или комплектной подрешеткой кислорода, модифицированных методами гетерофазного легирования, анионного легирования, автодопирования и химического давления», РФФИ (№ 05-03-32799);

- ❖ «Физико-химия структурно-разупорядоченных перовскитов и формирование материалов с целевыми свойствами на их основе», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт №П2093);
- ❖ «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем», Роснаука (государственный контракт № 02.740.11.0148 НОЦ).

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении кратко обоснована актуальность выбранной темы настоящей работы, сформулирована цель исследования, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлены литературные данные по исследованию протонной проводимости перовскитоподобных оксидных соединений.

Проведен краткий обзор высокотемпературных протонных проводников на базе акцепторнодопированных перовскитоподобных оксидов.

Рассмотрены структурные особенности перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке. Большое внимание уделено транспортным свойствам фаз с общими формулами  $A_4B'_2B''O_{11}[V_O]_1$ ,  $A_3B'_2B''O_8[V_O]_1$ ,  $A_2B'B''O_5[V_O]_1$ . Поскольку необходимым условием для появления протонной проводимости является наличие вакансий кислорода, то фазы рассмотрены с точки зрения протонной проводимости. Отмечено, что сведения о протонном переносе в данных сложных оксидах не многочисленны.

Отдельно рассмотрены свойства перовскитоподобных структурно-разупорядоченных сложных оксидов, в состав которых входит элемент, склонный к смене степени окисления. Вопрос о формах нахождения протонов в таких фазах, как и факторы, ответственные за их формирование, является дискуссионным. Отмечена перспективность практического применения фаз данного типа.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики, используемые в настоящей работе.

Все исследуемые фазы были получены твердофазным методом из предварительно осушенных карбонатов и оксидов соответствующих металлов. Синтез проводили при ступенчатом повышении температуры, после каждой стадии термообработки образцы перетирали в среде этилового спирта.

Аттестацию образцов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Bruker Advance D8,  $\text{CuK}\alpha$  – излучение при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА,  $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом  $0,05^\circ\theta$  и экспозицией 1 секунда на точку). Исследования проводились на кафедре физики конденсированного состояния УрГУ.

Энергодисперсионный анализ состава выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Исследования проведены в лаборатории структурного и фазового анализа института Химии твердого тела УрО РАН.

Для измерения электрических характеристик образцы формировали в виде брикетов, температура и время спекания фаз подбирались индивидуально.

Плотность полученной керамики составляла 90-96%. На торцевые поверхности брикетов наносили платиновые электроды.

Измерение электропроводности проводились двух - и четырехконтактными методами в интервале температур 200-1000°C при варьировании парциального давления кислорода ( $p_{O_2}=0,21 \div 10^{-20}$  атм) и паров воды ( $p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$  атм). Исследования общей проводимости проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 10Гц-1МГц с использованием ИПИ-3. Полученные результаты обрабатывались пакетом программ "EQUIVALENT CIRCUIT".

Значение парциального давления кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленные из твердого оксида на основе  $ZrO_2$  (10 мол%  $Y_2O_3$ ).

Влажная атмосфера ( $p_{H_2O}=0,02$  атм) достигалась путем непрерывной циркуляции в измерительной системе газа (воздуха, очищенного от  $CO_2$ ; кислорода или аргона) через насыщенный раствор бромида калия. Сухая атмосфера ( $p_{H_2O}=10^{-5}$  атм) – циркуляцией газа при последовательном пропускании через концентрированную серную кислоту и порошок оксида фосфора (V). Промежуточные значения парциального давления паров воды задавали непрерывным барботированием газа через насыщенные растворы солей с известными равновесными значениями  $p_{H_2O}$ . Значения  $p_{H_2O}$  фиксировали с помощью датчика влажности НН 3610 фирмы Honeywell.

Для определения величины кислородно – ионной проводимости на фоне высокой электронной проводимости исследования проводили методом Аржанникова (метод кислородопроницаемости) [2]. Основой измерительной установки служит пробирка, изготовленная из твердого электролита YSZ, открытая часть которой герметично закрывается таблеткой из исследуемого материала. Создавая с противоположных сторон исследуемого образца требуемый перепад парциальных давлений кислорода, можно определять величину потока кислорода, диффундирующего через исследуемый образец при заданном перепаде давлений.

Числа переноса исследовали методом ЭДС при реализации кислородной или пароводяной концентрационных ячеек с разделенными газовыми пространствами.

Термогравиметрические исследования всех полученных фаз проводились в процессе нагрева-охлаждения в атмосфере влажного воздуха, либо в процессе нагрева в атмосфере сухого воздуха/Ar на термоанализаторе TG STA 409 PC LUX (NETZSCH) и на термовесах Pyris 1 TGA Perkin-Elmer. Для анализа отходящих газов термические исследования проводились в комплекте с блоком квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos.

Для идентификации кислородно-водородных группировок использовали методы ИК- и ПМР - спектроскопии. Исследования проводили на ИК - Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 500 до 5000  $cm^{-1}$ . Исследования проводились на кафедрах аналитической химии и химии высокомолекулярных соединений УрГУ. Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР),

регистрировали на спектрометре ЯМР широких линий, созданном на основе спектрометра ЯМР высокого разрешения BS-487B "Tesla", с использованием рабочей частоты 85 МГц. Эксперименты проводили при температурах минус 150 °С и 25 °С. Исследование образцов методом ПМР проводилось совместно с сотрудниками лаборатории квантовой химии и спектроскопии института Химии твердого тела УрО РАН.

Для определения коэффициентов химической диффузии воды в исследуемых фазах изучались релаксационные зависимости электропроводности при ступенчатом изменении  $p\text{H}_2\text{O}$ . Образец выдерживали до равновесия в атмосфере с фиксированным значением  $p\text{H}_2\text{O}$ ; в момент времени  $\tau=0$  активность паров воды скачком изменяли до нового значения. Регистрировали изменения общей проводимости во времени от значения  $\sigma(0)$ , соответствующего начальному времени, до нового равновесного значения  $\sigma(\infty)$ . В эксперименте задавали минимальные интервалы  $p\text{H}_2\text{O}$ , достаточные для надежной фиксации изменения величины электропроводности. Для расчетов значений коэффициентов химической диффузии воды использовали формулы решений второго закона Фика [3].

Исследование каталитической активности проводили для процесса парциального окисления метана, который протекает с образованием синтез-газа. Для испытаний отбиралась фракция гранулированного порошка исследуемой фазы от 0,35 до 0,80 мм. Непосредственно исследования проводились в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск). Состав исходной смеси газов:  $\text{CH}_4$  -0,9%,  $\text{O}_2$  – 9%,  $\text{N}_2$  – 90,1%, скорость подачи смеси – 2,4 л/ч, время контакта – 0,75с.

Механические испытания исследуемых фаз на одноосное сжатие выполняли на испытательной машине Shimadzu AG-50kN-XD (скорость перемещения траверсы 0,1 мм/мин) при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Точность определения позиции траверсы - в пределах  $\pm 0,1\%$  от отображаемого значения, если отображаемое значение ниже 10мм, то  $\pm 0,01\text{мм}$ . Результаты измерений обрабатывали при помощи пакета программ "Trapezium-X", в котором первичная зависимость «нагрузка-сдвиг» переводится в итоговую зависимость деформации образца от подаваемого напряжения.

В третьей главе представлены результаты рентгенографической аттестации и результаты спектроскопических исследований для определения структуры и состава кислородно – водородных группировок, формирующихся в процессе внедрения воды в структурно - разупорядоченные сложные оксиды.

Показано, что все исследуемые в настоящей работе фазы получены однофазными. Параметры элементарных ячеек представлены в табл. 1.

Получены ИК – спектры для гидратированных фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  (рис. 1).

На спектрах присутствует неоднородная полоса валентных колебаний  $\text{OH}^-$  - групп 3600-2900  $\text{см}^{-1}$ , что может быть обусловлено наличием  $\text{OH}^-$  – групп с



различным кристаллографическим положением и, соответственно, с разной степенью их участия в водородных связях. На ИК - спектре  $Ba_2In_2O_5$  ярко выражена компонента, соответствующая колебаниям  $OH^-$  - групп, вовлеченных в сильную водородную связь ( $2960\text{ см}^{-1}$ ).

Таблица 1  
Структурные характеристики исследуемых фаз

Состав	Симметрия	Параметры элементарной ячейки, Å
$Ba_3In_2ZrO_8$	кубическая	4,19(3)
$Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	кубическая	4,20(4)
$Ba_4Na_2W_2O_{11}$	кубическая	8,31(2)
$Ba_2In_2O_5$	орторомбическая	$a=5,95(9)$ , $b=16,74(2)$ , $c=6,09(4)$
$Ba_2Sc_2O_5$	тетрагональная	$a=4,14(8)$ , $c=3,99(4)$
$Sr_2Ga_2O_5$	триклинная	$a=6,74(9)$ , $b=8,04(9)$ , $c=9,72(9)$ , $\alpha=85.0(1)^\circ$ , $\beta=72.7(1)^\circ$ , $\gamma=74.2(4)^\circ$
$Ba_2(Ga,In)O_5$	кубическая	$a=4,17(3)$
$(BaSr)(GaIn)O_5$	орторомбическая	$a=6,63(2)$ , $b=6,80(9)$ , $c=11,33(8)$
$Ba_2(Sc,In)O_5$	моноклинная	$a=8,36(8)$ , $b=4,19(9)$ , $c=6,50(0)$ , $\gamma=113.8(5)^\circ$

В области деформационных колебаний наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям  $OH^-$  - групп  $1420$  и  $1370\text{ см}^{-1}$ . Полосы, относящиеся к колебаниям групп  $H_2O$  и  $H_3O^+$ , не фиксируются. Данный факт позволяет отнести все кислородно-водородные группировки, формирующиеся в процессе внедрения воды, только к гидроксо - группам.

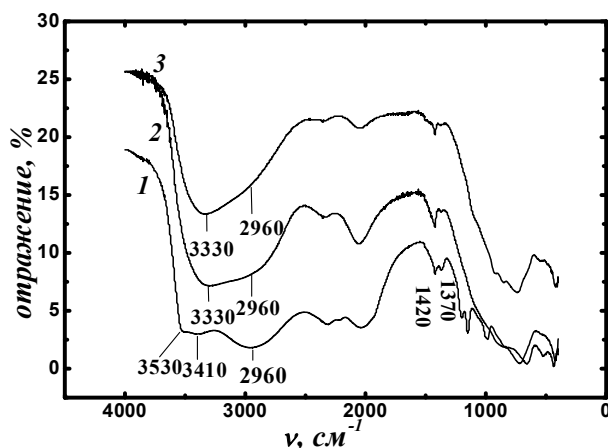


Рис. 1. Сравнение ИК – спектров образцов состава  $Ba_2In_2O_5 \cdot 0,95H_2O$  (1),  $Ba_3In_2ZrO_8 \cdot 0,87H_2O$  (2) и  $Ba_4In_2Zr_2O_{11} \cdot 0,62H_2O$  (3)

Сравнение спектров полностью гидратированных  $Ba_2In_2O_5$ ,  $Ba_3In_2ZrO_8$  и  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ , полученных для образцов одинаковой массы (рис. 1), показало, что в данном ряду (т.е., с увеличением содержания циркония) наблюдается уменьшение интенсивности полосы, соответствующей валентным колебаниям сильно связанных  $OH^-$  – групп.

Для полного разрешения полос в высокочастотной области использовался метод частичной гидратации. Для всех исследуемых составов показано, что с уменьшением содержания воды в структуре сложного оксида происходит понижение интенсивности сигнала в области валентных колебаний и увеличение в

области деформационных (рис. 2). В процессе дегидратации более четко проявляется полоса, отвечающая валентным колебаниям *изолированных*  $\text{OH}^-$  - групп (наиболее термически устойчивых), одновременно интенсивность сигнала от сильно связанных группировок значительно понижается (наименее термически устойчивые).

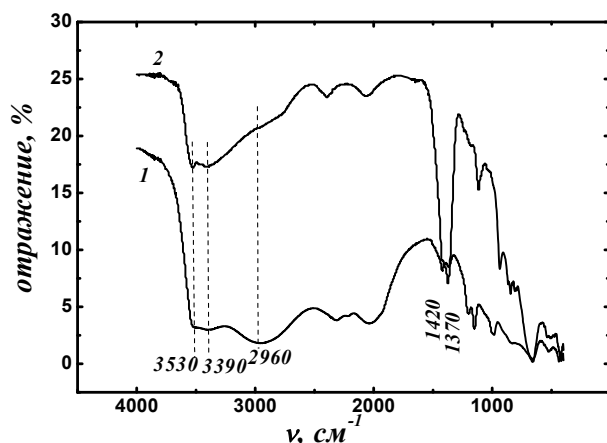


Рис. 2. ИК – спектры полностью  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$  (1) и частично гидратированных образцов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0,30\text{H}_2\text{O}$  (2)

Показано, что локальная структура гидратированного  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  является более сложной, чем это следует из данных порошковой рентгеновской дифракции и характеризуется присутствием энергетически неэквивалентных  $\text{OH}^-$  - групп.

Для сопоставления, приведены данные для  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ . ИК-спектр полностью гидратированного образца состава  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$  (рис. 3) характеризуется четким разделением полос в области валентных колебаний. Все линии могут быть отнесены к колебаниям  $\text{OH}^-$  - групп, характеризующихся различным энергетическим состоянием.

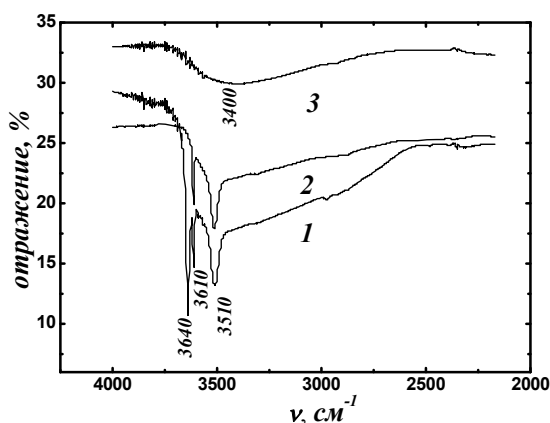


Рис. 3. ИК – спектры образцов  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5 \cdot 0,20\text{H}_2\text{O}$  (3)

Методом ИК - спектроскопии также была исследована фаза состава  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ . В области деформационных колебаний присутствует полоса, относящаяся к колебанию  $\text{OH}^-$  – групп  $1420\text{ см}^{-1}$ ; ее несимметричность и уширение говорят о наложении нескольких полос присутствующих в данной области спектра.

Узкая полоса с частотой  $1750\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к иону гидроксония. В области валентных колебаний присутствует несимметричная, широкая полоса поглощения с частотой  $3440\text{ см}^{-1}$ , что может являться следствием наложения полос колебаний различных типов кислородно-водородных группировок ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

На рис. 4 представлены результаты ПМР для составов  $Ba_2In_2O_5$ ,  $Ba_3In_2ZrO_8$  и  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ , снятые при комнатной температуре.

Было установлено, что полученные спектры имеют сложный характер, то есть включают в себя несколько компонент, что свидетельствует о присутствии в структуре кислородно-водородных групп различного типа.

Разложение экспериментальных спектров позволило определить вклады различных конфигураций протонов ( $p_i$ ), межпротонные расстояния внутри конфигурации ( $R_i$ ), а также параметры межмолекулярного уширения  $\beta_i$ .

При обработке ПМР - спектров было выделено три основных составляющих:

(1) Узкий сигнал ( $H_I$ ), наблюдаемый в спектре, описывается функцией Гаусса с параметром уширения  $\beta=0,6$  Гс и характеризует присутствие изолированных  $OH^-$ -групп. Расстояние между протонами соответствует  $R_{H-H} \approx 3,3 \text{ \AA}$ .

(2) Сигнал ( $H_{II}$ ), описываемый гауссовым распределением с параметром  $\beta=1,1$  Гс, определяет наличие в структуре близко расположенных  $OH^-$ -групп, вероятно, связанных одной водородной связью ( $R_{H-H}$  не превышает  $2,7 \text{ \AA}$ ).

(3) Наличие широкого сигнала ( $H_{III}$ ) с  $\Delta H \approx 3,5-4,0$  Гс предполагает достаточно сильное взаимодействие между двумя ближайшими атомами водорода и может быть охарактеризовано как появление  $OH^-$  - групп, участвующих более чем в одной водородной связи ( $R_{H-H} \approx 2,0 \text{ \AA}$ ).

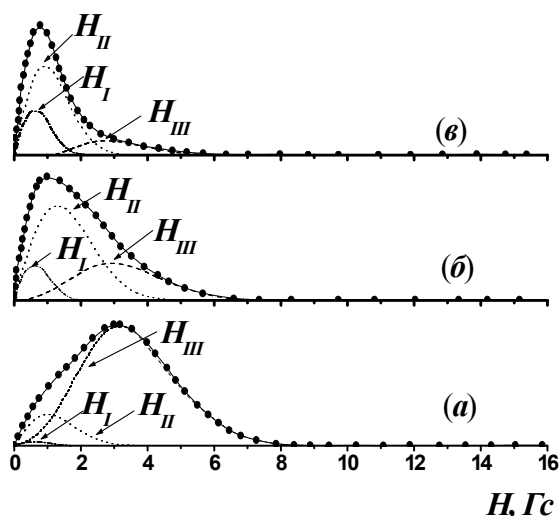


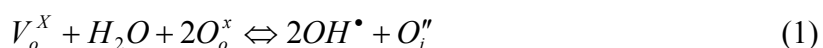
Рис. 4. Спектры ПМР, полученные при комнатной температуре, на образцах состава:

(а)-  $Ba_2In_2O_5 \cdot 0,95H_2O$ ;  
(б)-  $Ba_3In_2ZrO_8 \cdot 0,87H_2O$ ;  
(в) -  $Ba_4In_2Zr_2O_{11} \cdot 0,62H_2O$

Сплошная линия – экспериментальные данные, пунктирная – модельный спектр

В четвертой главе представлены результаты термогравиметрических исследований.

Показано, что для образцов состава  $Ba_3In_2ZrO_8$  и  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  наблюдались обратимые изменения массы. Данные масс-спектрометрии показали, что эти эффекты связаны лишь с процессами удаления-внедрения воды. Процесс диссоциативного внедрения воды в структуру структурно – разупорядоченных сложных оксидов, с точки зрения квазихимии, может быть описан следующим уравнением:



По данным дифференциально-сканирующей калориметрии потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом. Несмотря на неоднородность  $\text{OH}^-$  - групп, согласно ИК – спектроскопии, фиксировался один эффект изменения массы, сопровождающийся одним размытым ДСК – эффектом (рис. 5).

Для обеих фаз основная потеря массы наблюдалась в интервале температур 200 - 400°C, незначительные потери массы происходили в области от 400°C до 1000°C, выше 1000°C масса исследуемого образца стабилизировалась. При охлаждении образец полностью восстанавливал исходное значение массы. Общее изменение массы для обоих образцов  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  составило около 0,87 и 0,62 моль воды на 1 формульную единицу.

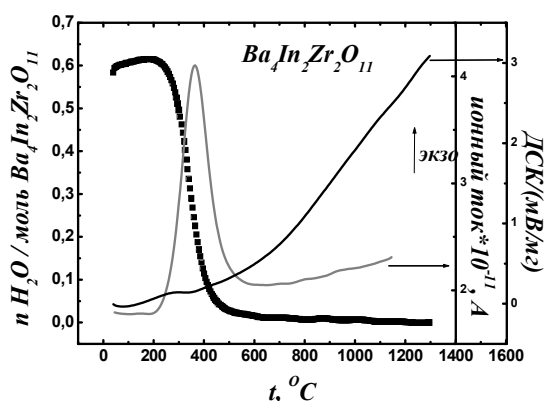


Рис. 5. Данные термогравиметрического, масс-спектрометрического анализа и ДСК для состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

Термические исследования образца  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  показали, что изменение массы, пересчитанное на количество вещества (моль воды), составило 0,25 моль. Не достижение максимального предела гидратации, рассчитанного из формульной единицы (1 моль), вероятнее всего связано с наличием электронной проводимости  $p$ -типа (уравнение 2).

Исследование фаз с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_5$ , где  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$  могут быть одинаковыми или различными, показало, что, несмотря на одинаковую номинальную концентрацию вакансий кислорода, количество внедряющейся воды различно (табл. 2) и обусловлено природой атомов, входящих в состав сложного оксида, и устойчивостью формирующих структурных полиэдров.

Таблица 2

Результаты термогравиметрических исследований для фаз  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_5$

Формульный состав	Количество внедряющейся воды в пересчете на формульную единицу, моль
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	0,95
$\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$	1
$\text{Ba}_2(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$	0,2
$(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$	0,2
$\text{Ba}_2(\text{Sc},\text{In})\text{O}_5$	0,75

В пятой главе представлены результаты комплексного исследования транспортных и функциональных свойств.

Проводимость. Показано, что температурные зависимости общей проводимости (рис. 6), полученные как в сухой, так и во влажной атмосфере, для

состава  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  лежат выше зависимостей, полученных для  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , что объясняется бóльшей концентрацией как вакансий кислорода, так и протонов.

Эффект влияния влажности на значения общей проводимости для обоих составов наблюдался при температурах ниже  $700^\circ\text{C}$ . При температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  наблюдается понижение энергии активации до  $0.52\text{ эВ}$ , что, вероятнее всего, говорит о переходе от доминирующего кислородно-ионного переноса к доминирующему протонному.

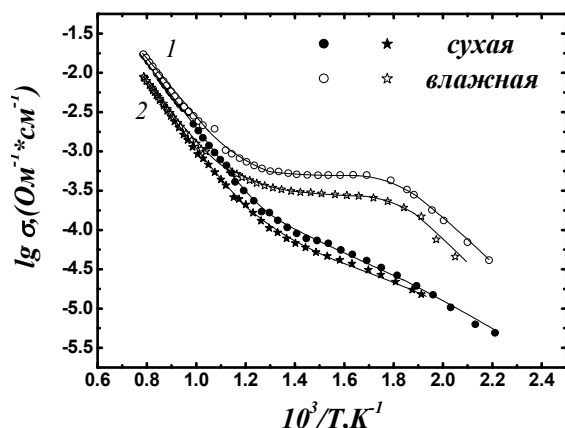


Рис. 6. Политермы проводимости для составов  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  (1) и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  (2) полученные в атмосферах различной влажности

Для фазы  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  проведена дифференциация общей проводимости в сухой и влажной атмосферах (рис. 7). Были измерены суммарные ионные числа переноса (кислородная концентрационная ячейка). Для сухой атмосферы показано, что при температуре ниже  $500^\circ\text{C}$  значения  $t_{\text{ион}}$  достигают порядка 90% (рис. 8).

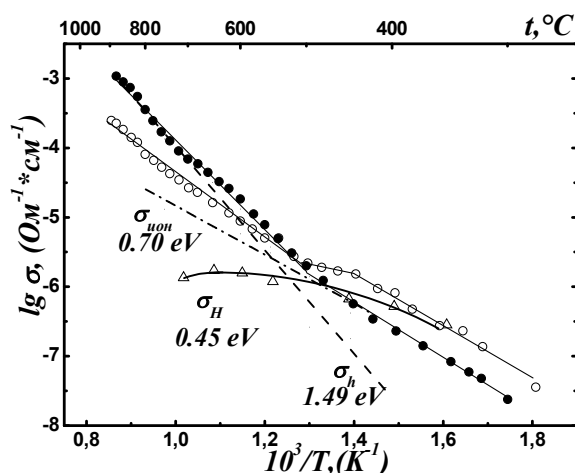


Рис. 7. Политермы общей проводимости в сухой (●) и влажной (○) атмосфере воздуха

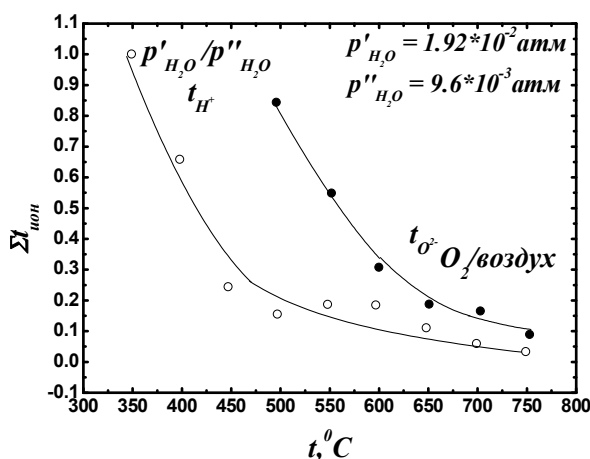
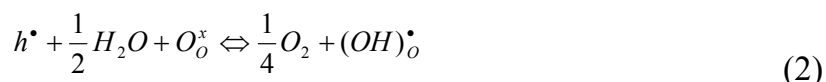


Рис. 8. Температурные зависимости ионных чисел переноса

Во влажной атмосфере определена величина протонной проводимости (рис. 7). Для доказательства были измерены протонные числа переноса (пароводяная концентрационная ячейка). При температуре ниже  $400^\circ\text{C}$  значения

достигают порядка 70 %, следовательно, протонный перенос, действительно становится доминирующим (рис. 8).

По полученным данным проведен анализ поведения температурной зависимости проводимости при смене влажности атмосферы. В области высоких температур наблюдается понижение общей проводимости во влажной атмосфере, что обусловлено вкладом электронной проводимости, что может быть описано уравнением:



При температурах ниже 700°C проявляется чувствительность образца к присутствию паров воды в газовой фазе. «Отклик» на смену влажности достигает 0,5 порядка величины при 400°C, что свидетельствует о появлении протонной составляющей проводимости.

Химическая диффузия воды. Для фазы  $Ba_3In_2ZrO_8$  были изучены релаксационные зависимости общей электропроводности при стадийной смене парциальных давлений паров воды над образцом (в интервале температур 420-250°C и парциальных давлений паров воды  $p_{H_2O}=3,2 \cdot 10^{-5}-2,5 \cdot 10^{-2}$  атм). Для корректной обработки полученных релаксационных профилей и расчета коэффициентов химической диффузии использовались узкие интервалы парциальных давлений паров воды для выполнения условия  $\tilde{D}_{H_2O} = const$ . Для расчета коэффициентов химической диффузии воды использовалось приближение «малых времен», поскольку тогда выполняется условие  $\tau \ll l^2 / \tilde{D}_{H_2O}$ .

Полученные значения составили  $5 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Наблюдалась тенденция увеличения  $\tilde{D}_{H_2O}$  при увеличении количества воды, внедряющейся в структуру сложного оксида (рис. 9).

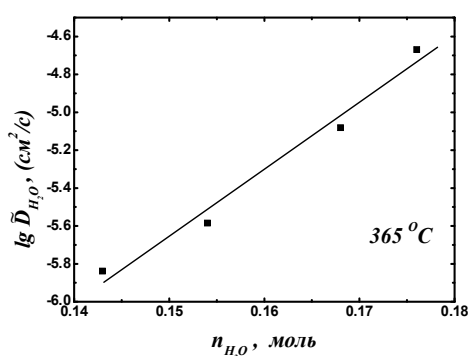


Рис. 9. Зависимость коэффициента химической диффузии воды от количества внедрившейся воды

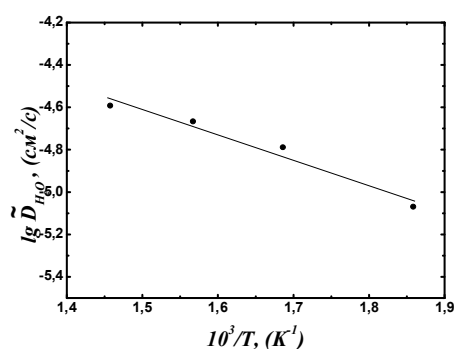


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента химической диффузии воды

Электроперенос в Cu-содержащих фазах. Фазы, лежащие в области гомогенности твердого раствора  $Sr_{5.8-x}Cu_xNb_{2.2}O_{11.3}$  ( $0.14 \leq x \leq 0.55$ ), обладают структурой двойного перовскита. Установлено, что при увеличении содержания меди (x от 0.14 до 0.55) наблюдалось уменьшение параметра элементарной

кубической ячейки (от 8.294 до 8.270 Å), что согласуется с введением в В-подрешетку элемента с меньшими размерами.

Исследование транспортных свойств составов из области гомогенности твердого раствора  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ) проводили в атмосферах различной влажности для выяснения природы носителей, реализующихся в данных фазах. Установлено, что в сухой атмосфере с увеличением содержания меди в составе сложного оксида, значения общей проводимости падают (рис. 11). Для дифференциации общей проводимости на составляющие были проведены измерения ионных чисел переноса методом ЭДС (кислородная концентрационная ячейка). Для всех исследуемых составов наблюдалась тенденция уменьшения ионных чисел переноса с повышением температуры (рис. 12).

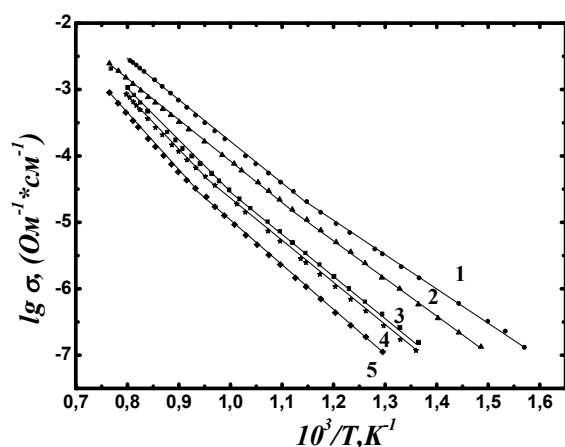


Рис. 11. Температурные зависимости общей проводимости, полученные в сухой атмосфере для составов из области гомогенности  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ , где  $x$ : 1-0,14; 2-0,29; 3-0,42; 4-0,48; 5-0,55

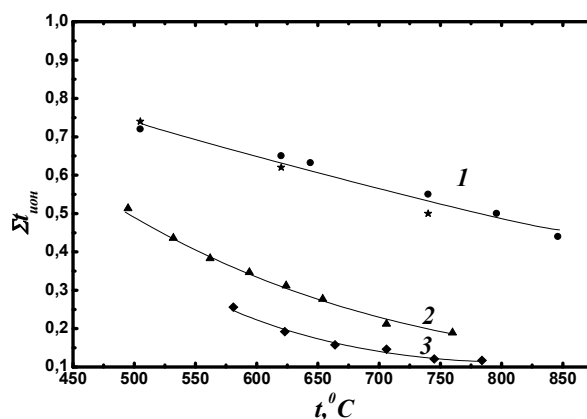


Рис. 12. Температурные зависимости кислородно-ионных чисел переноса для составов 1- $\text{Sr}_{5,56}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  (кружки – метод ЭДС, звездочки – рассчитанные из зависимости электропроводности от  $p\text{O}_2$ ); 2-  $\text{Sr}_{5,38}\text{Cu}_{0,42}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ ; 3-  $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$

Получены температурные зависимости общей проводимости для составов  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ) во влажной атмосфере (рис. 13). При температурах ниже 700°C наблюдалось увеличение значений общей проводимости, полученных во влажной атмосфере по сравнению с сухой. При 500°C различия достигали ~ 0,5 порядка для всех исследуемых фаз.

Показано, что увеличение содержания меди приводит к снижению общей проводимости вне зависимости от влажности атмосферы.

Для дифференциации общей проводимости, полученной во влажной атмосфере, проводили исследование методом ЭДС (пароводяная концентрационная ячейка). Наблюдалось увеличение протонных чисел переноса при понижении температуры (рис. 14). Рассчитан вклад протонной составляющей проводимости.

Показано, что увеличение концентрации меди приводит к уменьшению, как доли протонной проводимости, так и ее величины.

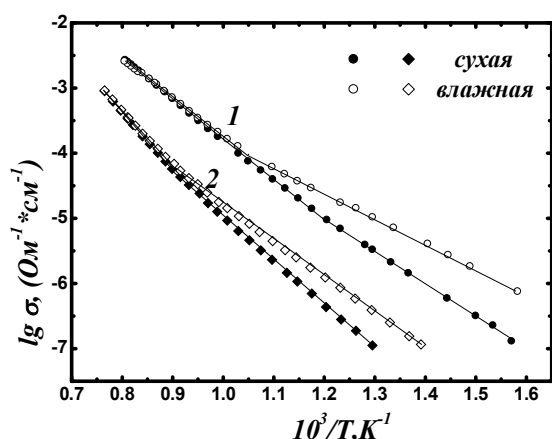


Рис. 13. Температурные зависимости общей проводимости в атмосферах различной влажности для составов  $Sr_{5,66}Cu_{0,14}Nb_{2,2}O_{11,3}$  (1) и  $Sr_{5,25}Cu_{0,55}Nb_{2,2}O_{11,3}$  (2)

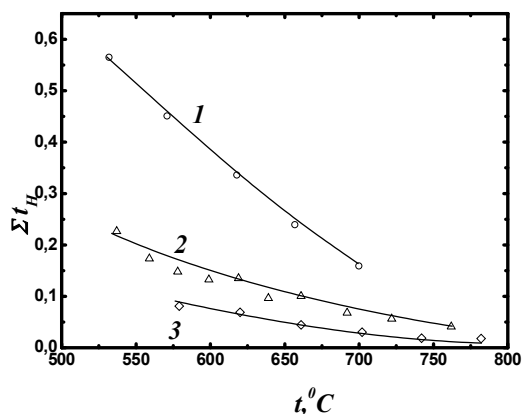


Рис. 14. Температурные зависимости протонных чисел переноса для составов 1-  $Sr_{5,56}Cu_{0,14}Nb_{2,2}O_{11,3}$ , 2-  $Sr_{5,38}Cu_{0,42}Nb_{2,2}O_{11,3}$ , 3-  $Sr_{5,25}Cu_{0,55}Nb_{2,2}O_{11,3}$

Для состава с низким содержанием меди  $Sr_{5,66}Cu_{0,14}Nb_{2,2}O_{11,30}$  были исследованы изотермы электропроводности при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе  $pO_2$  в сухой и влажной атмосферах.

Было установлено (рис. 15), что в сухой атмосфере на воздухе образец характеризуется проводимостью  $p$ -типа. С уменьшением температуры наблюдалось расширение электролитической области, и ниже  $500^{\circ}C$  в широком интервале  $pO_2$  фаза характеризовалась доминирующим кислородно-ионным типом проводимости. Из полученных данных была рассчитана величина  $\sigma_{ион}$  и доля кислородно-ионной проводимости. Показано, что значения кислородно-ионных чисел переноса хорошо коррелируют с данными, полученными методом ЭДС.

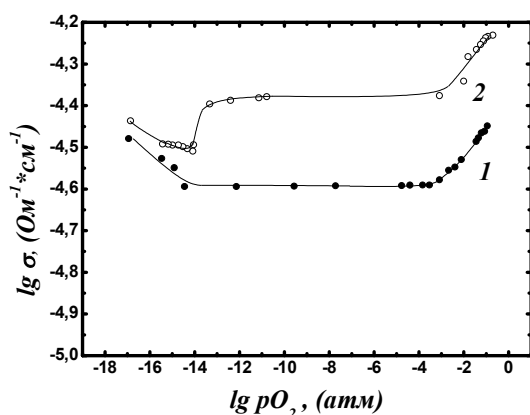


Рис. 15. Сравнение изотерм проводимости в сухой (1) и влажной (2) атмосферах для  $Sr_{5,66}Cu_{0,14}Nb_{2,2}O_{11,3}$  ( $620^{\circ}C$ )

В области низких парциальных давлений кислорода во влажной атмосфере наблюдается небольшое скачкообразное падение проводимости, вероятнее всего связанное с процессом диссоциации воды в низких  $pO_2$ .



Результаты термогравиметрических исследований гидратированных образцов состава  $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq x \leq 0.55$ ) показали, что интенсивная потеря массы происходит в районе  $400^\circ\text{C}$ , что, согласно данным масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом воды из структуры сложного оксида (рис. 16). Расчет количества молей воды на формульную единицу в данном случае не корректен и дает заниженный результат из-за электронной проводимости  $p$ -типа (уравнение 2).

Для сравнительного анализа количества внедряющейся воды в зависимости от содержания меди в составе твердого раствора, были получены ИК – спектры гидратированных образцов одинаковой массы.

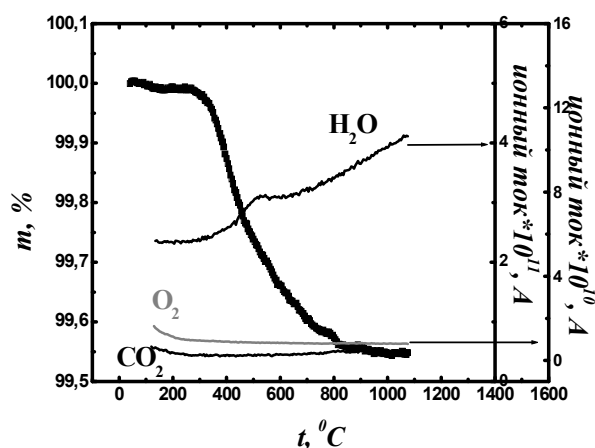


Рис. 16. Данные термогравиметрического исследования состава  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

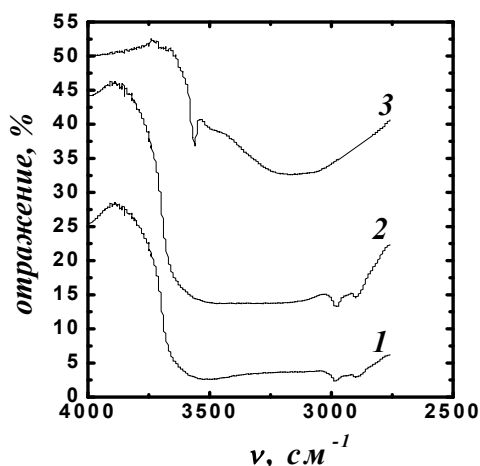


Рис. 17. ИК - спектры составов  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$  (1),  $\text{Sr}_{5.51}\text{Cu}_{0.29}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$  (2) и  $\text{Sr}_{5.25}\text{Cu}_{0.55}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$  (3)

Установлено, что с увеличением концентрации меди в твердом растворе  $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.30}$  уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний гидроксо - групп, что указывает на факт снижения количественного содержания воды (рис. 17).

Фазы с полным замещением щелочноземельной компоненты в В-подрешетке на 3d-элемент  $(\text{Sr}, \text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$   $\text{Э}=\text{Mn}, \text{Cu}$  характеризуются структурой одинарного перовскита.

Температурные зависимости общей проводимости исследованы 4-х контактным методом в сухой и влажной атмосферах (рис. 18). Обнаружено, что проводимость данных фаз чувствительна к присутствию паров воды в газовой фазе.

Для оценки вклада сопряженной кислородно-ионной проводимости проводили исследования по методу Аржанникова [1]. Варьирование влажности не привело к изменениям величины сопряженной кислородно-ионной проводимости (рис. 19). Расчет кислородно – ионных чисел переноса из полученных данных по формуле:

$$t_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{\text{общ}}} \quad (3)$$

позволил сделать вывод, что общая проводимость определяется доминирующим вкладом электронной составляющей, которая появляется за счет введения 3d-элемента в B-подрешетку.

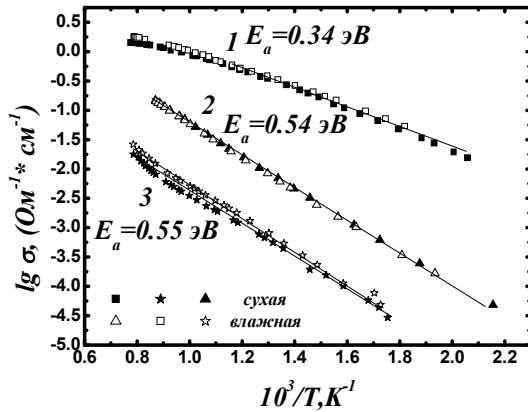


Рис. 18. Температурная зависимость общей электропроводности для образцов состава  $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$  (1),  $Ba_4Mn_2Nb_2O_{11}$  (2),  $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$  (3) в атмосферах различной влажности

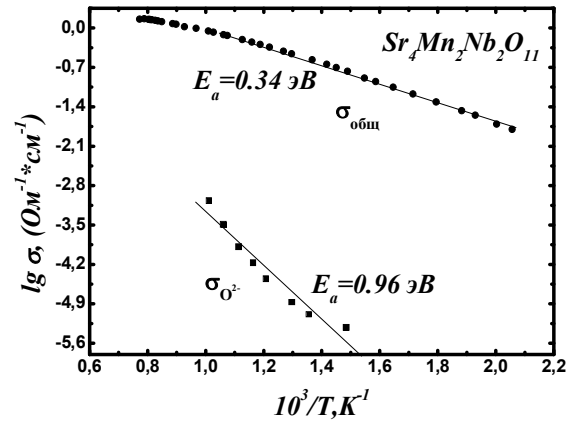


Рис. 19. Температурная зависимость общей (кружки) и кислородно-ионной (квадраты) проводимости для образца состава  $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$

Для измерений общей проводимости при варьировании парциального давления кислорода была выбрана фаза  $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$  (рис.20), поскольку представляет интерес сравнение с аналогичными исследованиями для состава  $Sr_{5,66}Cu_{0,14}Nb_{2,2}O_{11,3}$ .

Показано, что повышение парциального давления паров воды над исследуемым образцом не привело к значимым изменениям общей проводимости.

Термогравиметрические исследования и метод ИК – спектроскопии подтвердили отсутствие кислородно-водородных группировок в структуре сложных оксидов.

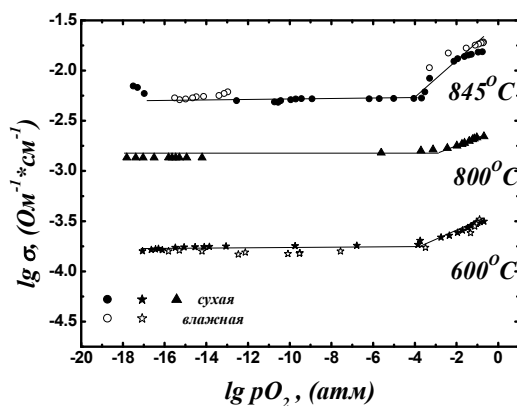


Рис.20. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в атмосферах различной влажности для образца  $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$

Исследование каталитической активности проводилось для фаз  $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$ ,  $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$ ,  $Sr_{5,66}Cu_{0,14}Nb_{2,2}O_{11,3}$ .

Показано, что катализаторы начинают работать при температуре выше 400°C. Степень превращения метана при 750°C достигает 100% (рис. 21). Установлено, что большей удельной активностью обладает образец  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ .

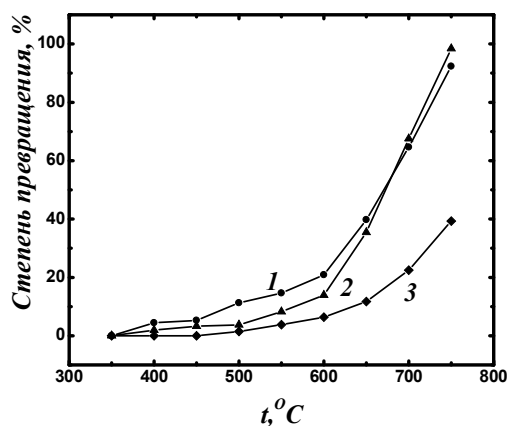


Рис. 21. Зависимость степени превращения метана от температуры для образцов:

- 1 –  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,
- 2 –  $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,20}\text{O}_{11,30}$ ,
- 3 –  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Также были проведены тестовые испытания керамики на базе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа. Измерения проводились в температурном интервале 260-430°C и интервале  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-2}$  атм. На рис. 22 представлены изотермы проводимости. Во всем исследуемом интервале температур зависимости носят линейный характер и пропорциональны  $\sim (\lg p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/3}$ , что соответствует модели заполнения структурных вакансий кислорода.

Наблюдалась хорошая обратимость значений общей проводимости при смене  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  с меньшего значения на большее и в обратном направлении (рис. 23). Проведенные испытания в течение ~2000 часов, исследуемый образец состава  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  показал стабильные, воспроизводимые характеристики.

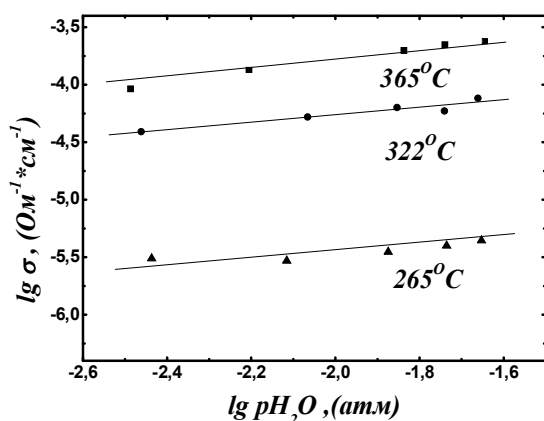


Рис. 22. Изотермы проводимости для фазы  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ , полученные при ступенчатом повышении парциального давления паров воды

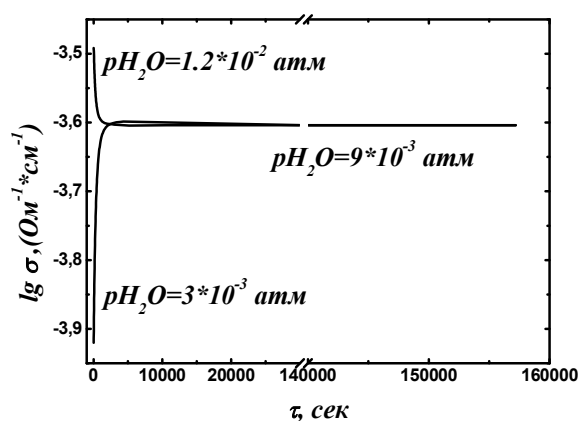


Рис. 23. Релаксационные профили при 420°C

## Выводы

1. Показано, что в сложных оксидах  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ,  $\text{Sr}_{5,6-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ) и  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  со структурными вакансиями кислорода происходит обратимое диссоциативное растворение воды. Количество внедряющейся воды определяется концентрацией вакансий и природой атомов в *B*-подрешетке. Для фаз  $(\text{Ba},\text{Sr})_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  не проявляется заметного растворения воды в структуре.
2. Установлено, что основной формой кислородно-водородных группировок, образующихся в процессе внедрения воды, являются  $\text{OH}^-$  - группы. Показано, что образующиеся гидроксильные группировки энергетически неэквивалентны вследствие различного кристаллографического расположения. Количественное соотношение энергетически неэквивалентных  $\text{OH}^-$  - групп определяется структурой сложного оксида и координационными предпочтениями атомов в *B*-подрешетке.
3. Проведено исследование общей электропроводности фаз  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ,  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  при варьировании температуры и парциального давления паров воды в газовой фазе. Проведена дифференциация общей проводимости на составляющие.
  - Установлено, что фазы  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ , проявляют доминирующую кислородную проводимость в сухой атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-5}$  атм), а в атмосфере с высоким содержанием паров воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм) при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  протонный вклад проводимости становится доминирующим.
  - Фаза  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  характеризуется смешанным кислородно-дырочным типом проводимости. При температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере появляется вклад протонной составляющей проводимости, и при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  протонные носители становятся доминирующими.
4. Показано, что для фаз  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Sc},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Ga},\text{In})\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ , с равным содержанием структурных вакансий кислорода, величина и вклад кислородно-ионного и протонного переноса зависит от структурных особенностей фаз и от природы атомов, входящих в их состав, в частности от координационных предпочтений атомов в *B*-подрешетке.
5. Комплексно изучены электрические свойства твердых растворов  $\text{Sr}_{5,6-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  ( $0,14 \leq x \leq 0,55$ ).
  - С увеличением концентрации Cu общая проводимость уменьшается, как в сухой ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-5}$  атм), так и влажной ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм) атмосферах, что связано с уменьшением объема элементарной кубической ячейки. Во влажной атмосфере при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  для всех составов становится существенным вклад  $\sigma_{\text{H}^+}$ .
  - В сухой атмосфере все фазы являются смешанными ( $\text{O}^{2-}$ ,  $h^+$ ) проводниками. С увеличением содержания Cu вклад  $\sigma_h$  возрастает, а вклад  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  - уменьшается.
6. Показано, что влажность атмосферы не оказывает влияния на проводимость  $(\text{Ba},\text{Sr})_4\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cu}$ ). Методом кислородопроницаемости определен вклад  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  ( $t_{\text{O}^{2-}} < 10^{-3}$ ).
7. По релаксационным зависимостям  $\sigma(\tau)$  определены коэффициенты химической диффузии воды в фазе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ . Полученные значения составили  $5 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Установлено, что  $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  возрастает с увеличением

концентрации протонов как результат увеличения сопряженной подвижности в кислородной подрешетке.

- Исследования каталитической активности фаз  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,20}\text{O}_{11,30}$  в реакции конверсии метана, а также тестирование керамики на основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора, показали перспективность их дальнейшей разработки для практического применения.

#### **Цитируемая литература:**

- Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 82с.
- Аржанников В.А. Кислородопроницаемость и электрохимические свойства твердых оксидных электролитов и электродных материалов. Дис.... канд. хим. наук. Свердловск. 1985. 127с.
- Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука. 1989. 208с.

#### **Основные публикации по теме диссертации**

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

- Анимица И. Е., Догодаева Е. Н., Нохрин С. С., Косарева О. А., Нейман А. Я. Синтез, структура и электрические свойства кислород-дефицитных перовскитов  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  // Электрохимия. 2010. Т. 46. №7. С.785-791.
- Догодаева Е.Н., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Изучение процесса интеркаляции воды и электрические свойства  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  // Альтернативная энергетика и экология. 2010. №6 (86). С.43-47.
- Анимица И.Е., Догодаева Е.Н., Заболоцкая Е.В. Структура и электрические свойства кислород-дефицитного ниобата стронция-меди // Журнал неорганической химии. 2010. Т.55. №2. С.289-296.
- Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нохрин С.С., Догодаева Е.Н. Синтез и транспортные свойства перовскитоподобных фаз  $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11\pm\delta}$  ( $\text{Э} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}$ ) // Электрохимия. 2007. Т.43. № 6. С. 733-742.

Тезисы докладов и научные труды конференции:

- Догодаева Е.Н., Косарева О.А., Анимица И.Е. Влияние  $\text{pH}_2\text{O}$  на электрические свойства  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  // Тезисы докладов XX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2010. С.213-214.
- Анимица И.Е., Догодаева Е.Н., Косарева О.А., Нохрин С.С., Нейман А.Я. Кислородно-ионный и протонный транспорт в кислород-дефицитных перовскитах  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ // Тезисы докладов пятой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2009. С.151-152.
- Animitsa I., Dogodaeva E., Neiman A Oxygen-ion and proton transport in  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  and  $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  //12<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, University of Munster. Germany. 23-23 September 2009. P.96.

4. Догодаева Е.Н., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Электрические и каталитические свойства перовскитов  $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  // Тезисы докладов XIX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2009. С.211-212.
5. Догодаева Е.Н., Косарева О.А., Анимица И.Е. Кислородно-ионная и протонная проводимость  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  // Тезисы докладов XIX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2009. С.218-219.
6. Яковлева А.А., Филинкова Я.В., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Новый высокотемпературный проводник со структурой  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  эльпасолита // Тезисы докладов XIX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2009. С.219-220.
7. Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Нохрин С.С. Нейман А.Я. Новый высокотемпературный протонный проводник  $\text{Ba}_4\text{M}_2\text{W}_2\text{O}_{11}(\text{M-Li, Na})$  // Тезисы Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. 2008. С.103.
8. Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Нохрин С.С. Нейман А.Я. Синтез и электрические свойства перовскитоподобных вольфраатов  $\text{Ba}_4\text{M}_2\text{W}_2\text{O}_{11}(\text{M-Li, Na})$  // Тезисы 9-ого Международного Сопещения «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черногoловка. 2008. С.161.
9. Догодаева Е.Н., Анимица И.Е., Горбунова Е.М., Нейман А.Я. Электрические свойства перовскитoодобных ниобатов стронция-меди // Тезисы 9-ого Международного Сопещения «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черногoловка. 2008. С.162.
10. Тарасова Н.А., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Синтез и транспортные свойства кислород-дефицитных ниобатов // Тезисы международной молодежной научной конференции «XVI Туполевские чтения». Казань. 2008. С.60.
11. Биричева Е.Н., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Синтез и транспортные свойства  $\text{Ba}_2(\text{ScIn})\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4(\text{Zr}_2\text{In}_2)\text{O}_{11}$  // Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2008. С.267-268.
12. Вильчинская И.В., Пивченко С.В., Хисаметдинова В.В., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е., Нохрин С.С. Синтез и электрические свойства  $\text{Ba}_2\text{LiWO}_{5.5}$  и  $\text{Ba}_2\text{LiWO}_{5.5}$  // Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2008. С.269-270.
13. Тарасова Н.А., Косарева О.А., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Смешанные проводники на основе перовскитoодобных ниобатов стронция – меди // Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2008. С.265-266.
14. Тарасова Н.А., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е. Транспортные свойства перовскитoодобных ниобатов стронция-бария и 3d-переходных элементов // Материалы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008». Москва. 2008.

15. Догодаева Е.Н., Тарасова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Изучение электрических свойств твердых растворов  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  при вариации  $p\text{O}_2$  и  $p\text{H}_2\text{O}$  // Тезисы докладов Четвертой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2007. С.77-79.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16

Бумага типографская. Усл. печ. л. 1.

Тираж            Заказ №            Печать офсетная.

Екатеринбург, К-83, Пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.